

УДК 535.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНАТА БАРИЯ (BaTiO_3), ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА

*Н.И. Халитов, Ю.И. Гатиятова, В.Ф. Валеев, Р.И. Хайбуллин,
С. Казан, А.Г. Сале, Ф.А. Микаилзаде*

Аннотация

Монокристаллические пластинки BaTiO_3 были имплантированы быстрыми ионами Co^+ с высокими дозами с целью формирования мультиферроика. Элементный состав, морфология поверхности, оптические и магнитные свойства имплантированных пластинок BaTiO_3 исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, оптической спектроскопии и индукционной магнитометрии. После имплантации исходно прозрачные пластинки титаната бария приобретают сероватый оттенок, что связано с радиационным повреждением их кристаллической структуры, и характерный металлический блеск, обусловленный преципитацией имплантированной примеси в форме наноразмерных частиц металлического кобальта. С ростом дозы имплантации пластинки BaTiO_3 проявляют последовательно суперпарамагнитный и ферромагнитный отклики при комнатной температуре с магнитной анизотропией, характерной для тонкой магнитной пленки. Последующий термический отжиг в атмосфере воздуха ведет к восстановлению кристаллической структуры, подавляет ферромагнетизм и окрашивает исследуемые образцы в желтоватые тона. После отжига при температуре выше 450°C на поверхности пластинок BaTiO_3 наблюдается формирование развитого рельефа в виде возвышенностей и углублений нанометрических размеров, что обуславливает значительное снижение отражательной способности образцов в ультрафиолетовой области спектра.

Ключевые слова: мультиферроики, ионная имплантация, сегнетоэлектрики, магнитные наночастицы, магнитоэлектрический эффект.

Введение

В настоящее время наблюдается значительный интерес к синтезу и исследованию мультиферроиков. Мультиферроики – это материалы, обладающие одновременно как пьезоэлектрическими, так и магнитострикционными свойствами, способные проявлять сильный магнитоэлектрический эффект (МЭЭ) [1]. Взаимная связь между электрическими и магнитными характеристиками в мультиферроиках происходит за счет изменения механических параметров (растяжения, сжатия) при отклике материала на электрическое (или магнитное) поле. Для наглядности сказанное можно представить в виде следующей формулы:

$$\text{МЭЭ} = \frac{\text{магнитные свойства}}{\text{механические свойства}} \times \frac{\text{механические свойства}}{\text{электрические свойства}}.$$

Мультиферроики, проявляющие высокие значения МЭЭ, в перспективе могут быть использованы для считывания информации с цифровых устройств, хранящих большие объемы данных.

Известно [1], что наиболее высокие значения величины МЭЭ достигаются в нанокompозитных мультиферроиках, основанных на дисперсии наночастиц магнитных металлов в различных сегнетоэлектрических матрицах. В настоящей работе с целью получения желаемого нанокompозитного мультиферроика ионы магнитного кобальта были имплантированы в сегнетоэлектрическую матрицу титаната бария BaTiO_3 с высокими дозами, то есть с концентрацией, заведомо превышающей предел растворимости примеси кобальта в титанате бария. Получаемая в результате имплантации композитная система нестабильна в виде диспергированных ионов примеси и релаксирует с образованием в облученном слое подложки новой наноразмерной фазы в форме наночастиц металлического кобальта. Ниже мы представляем результаты исследования влияния имплантации примеси кобальта и последующего термического отжига на модификацию структурных и физических свойств титаната бария.

1. Экспериментальная часть

Подложками для экспериментов по ионной имплантации служили монокристаллические (001)-ориентированные промышленные пластинки титаната бария BaTiO_3 толщиной 0.5 мм (Crystec GmbH, Германия). Пластинки BaTiO_3 были имплантированы ионами кобальта с энергией 40 кэВ с дозами в диапазоне $D = (0.5 \div 1.5) \cdot 10^{17}$ ион/см². Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 в остаточном вакууме 10^{-5} Торр при постоянной плотности ионного тока, равной 8.0 ± 0.5 мкА/см². Последующая термическая обработка (отжиг) образцов проводилась в муфельной печи с кварцевым держателем образцов в атмосфере воздуха. Отжиг осуществлялся в течение 30 мин в несколько стадий при температурах 350 °С, 450 °С, 750 °С и 950 °С с целью детального исследования влияния температуры отжига на свойства исследуемых образцов. Для расчета глубины залегания и концентрации имплантированной примеси кобальта в облученном слое BaTiO_3 использовалась компьютерная программа SRIM 2008 [2], позволяющая моделировать процесс внедрения быстрых ионов в твердые тела. Элементный состав и морфология поверхности имплантированного слоя BaTiO_3 были исследованы на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) “Zeiss” EVO-50XVP в высоковакуумном режиме. Оптические спектры отражения и поглощения образцов были записаны на спектрофотометре Hitachi 330 в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн света (от 200 до 840 нм). Магнитные измерения проводились на экспериментальном коэрцитивном спектрометре при комнатной температуре с разверткой магнитного поля до 500 мТл. При обработке результатов магнитных измерений диамагнитный вклад от подложки BaTiO_3 был вычтен, а величина регистрируемого магнитного момента была приведена к объему модифицированного слоя в исследуемом образце.

2. Результаты и их обсуждение

Согласно расчетам (рис. 1) средний пробег ионов кобальта с энергией 40 кэВ в матрице BaTiO_3 ($\rho = 6.0$ г/см³) равен $R_p = 20$ нм, а толщина модифицированного поверхностного слоя – величина порядка 40 нм. С ростом дозы имплантации концентрация кобальта монотонно растет и в пике функции распределения достигает величины более чем 30 ат. % при максимальной дозе. Такая высокая концентрация кобальта может привести к преципитации примеси в форме наноразмерных частиц металлического кобальта.

Как следует из анализа данных СЭМ, после термического отжига при $T_{\text{отж}} = 450$ °С и выше изначально гладкая поверхность имплантированных образцов

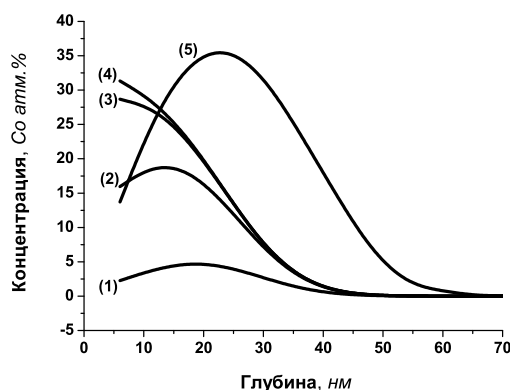


Рис. 1. Глубинные профили распределения концентрации кобальта, имплантированного в матрицу BaTiO_3 при дозах: (1) – $0.1 \cdot 10^{17}$, (2) – $0.5 \cdot 10^{17}$, (3) – $1.0 \cdot 10^{17}$, (4) – $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² с учетом распыления (коэффициент распыления $S = 2$ атом/ион); (5) глубинный профиль распределения при дозе $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² без учета распыления

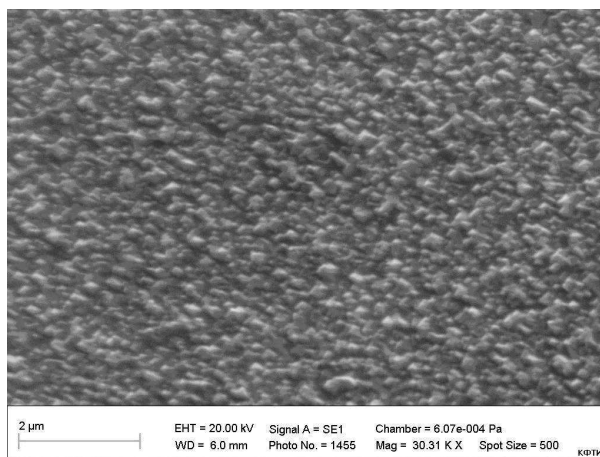


Рис. 2. Морфология поверхности пластинки BaTiO_3 , имплантированной кобальтом с дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и затем подвергнутой отжигу на воздухе при $T = 950$ °C в течение 30 мин

приобретает развитый рельеф, состоящий из возвышенностей и углублений субмикронных размеров порядка 0.2–0.3 мкм (рис. 2). Элементный анализ (элементная картография) показывает, что как структурообразующие элементы Ba, Ti и O, так и внедренная примесь кобальта равномерно распределены по поверхности образца на субмикронном масштабе, то есть нет оснований полагать, что наблюдаемый рельеф обусловлен преципитацией кобальта в объеме облученного слоя титаната бария.

Ионная имплантация привела к существенному изменению оптических свойств титаната бария. Из анализа спектров поглощения (рис. 3) видно, что после облучения поглощательная способность пластинок возрастает, это связано с радиационным повреждением кристаллической структуры облучаемой подложки. Последующая термическая обработка ведет к восстановлению кристаллической структуры, уменьшению поглощения и окрашиванию пластинок в желтоватые тона.

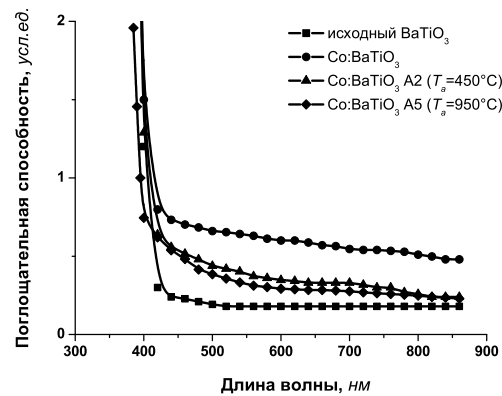


Рис. 3. Оптические спектры поглощения для исходной пластинки BaTiO_3 ; пластинки, имплантированной кобальтом с дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² (Co:BaTiO_3) и затем подвергнутой отжигу на воздухе при 450 °С (Co:BaTiO_3 A2) и 950 °С (Co:BaTiO_3 A5) соответственно

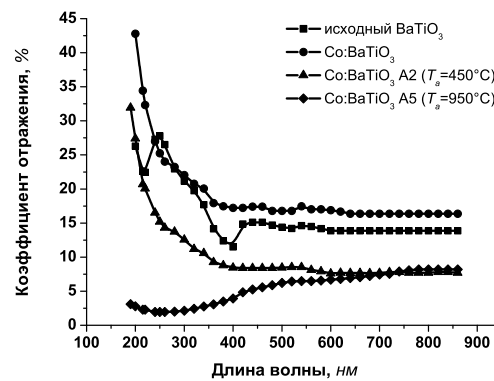


Рис. 4. Оптические спектры отражения для исходной пластинки BaTiO_3 ; пластинки, имплантированной кобальтом с дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² (Co:BaTiO_3) и затем подвергнутой отжигу на воздухе при 450 °С (Co:BaTiO_3 A2) и 950 °С (Co:BaTiO_3 A5) соответственно

Сравнивая спектры отражения (рис. 4), наблюдаем резкое снижение отражательной способности образца после заключительной стадии отжига (образец Co:BaTiO_3 A5), что связано с формированием развитого рельефа на поверхности пластины, показанного на рис. 2.

На рис. 5 представлены экспериментальные кривые намагниченности для образцов титаната бария, имплантированных с различными дозами. Видно, что с ростом дозы имплантации пластинки проявляют последовательно суперпарамагнитный и ферромагнитный отклики при комнатной температуре. При максимальной дозе имплантации намагниченность насыщения достигает значения, равного $0.35 \cdot 10^6$ А/м. Принимая во внимание, что намагниченность насыщения объемного кобальта составляет $1.4 \cdot 10^6$ А/м, можно говорить о формировании гранулярной пленки кобальта в облученном слое BaTiO_3 с фактором металлического наполнения порядка 40%.

Экспериментальные кривые намагничивания в случае суперпарамагнитного отклика в образце были смоделированы с использованием формулы Ланжевена [3], а в случае ферромагнитного отклика была использована эмпирическая формула, предложенная в работе [4] для ферромагнитного гистерезиса. Результаты модели-

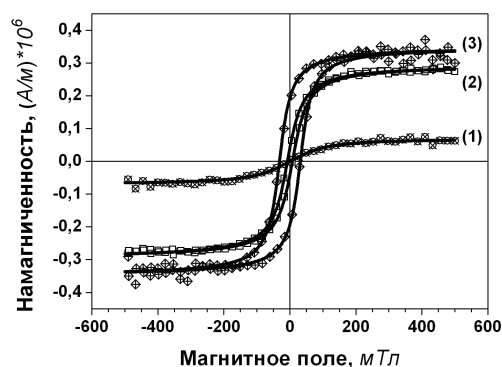


Рис. 5. Кривые намагничивания пластинок BaTiO_3 , имплантированных с дозами: 1) $0.5 \cdot 10^{17}$; 2) $1.0 \cdot 10^{17}$; 3) $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Здесь символы соответствуют экспериментальным данным, а сплошные линии – результат моделирования кривых гистерезиса

Табл. 1

Дисперсные параметры ионно-синтезированной гранулярной пленки кобальта, полученные из анализа и моделирования экспериментальных кривых намагничивания

Номер кривой (доза)	Средний диаметр наночастиц кобальта (нм)	Концентрация наночастиц Co в облученном слое $\times 10^{17}$ (1/см ³)
1 ($0.5 \cdot 10^{17}$)	5	7.7
2 ($1.0 \cdot 10^{17}$)	5.5	23
3 ($1.5 \cdot 10^{17}$)	8.6	7.5

рования сведены в табл. 1. Как видно из таблицы, средний диаметр частиц (d) возрастает с ростом дозы имплантации.

Установлено, что термический отжиг на воздухе при температурах более чем 450°C , подавляет наведенный имплантацией кобальта ферромагнетизм и отожженные при высоких температурах пластины проявляют диамагнитные свойства. Данный эффект следует связывать с окислением наночастиц кобальта при высоких температурах. Образующийся оксид кобальта является антиферромагнетиком с низкой температурой Нееля.

Заключение

Имплантация ионов кобальта в монокристаллические пластинки BaTiO_3 с высокими дозами приводит к формированию в поверхностном слое облученной подложки ферромагнитной гранулярной пленки кобальта. Средний диаметр гранул кобальта составляет величину порядка 5–8 нм. Фактор заполнения облученного слоя металлическими наночастицами кобальта оценивается в 40%. Последующий высокотемпературный отжиг на воздухе подавляет наведенный имплантацией кобальта ферромагнетизм и оказывает сильное влияние на морфологию поверхности имплантированных пластин BaTiO_3 . На поверхности образуется развитый рельеф субмикронного масштаба. Формирование развитого рельефа в имплантированных и последовательно отожженных пластинках BaTiO_3 обуславливает резкое снижение коэффициента отражения пластин в ультрафиолетовом диапазоне длин волн.

Работа выполнена при поддержке грантами двухсторонней программы РФФИ (№ 10-02-91225_СТ-а) – TUVITAK (№ 209T061) и Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.740.11.0797).

Summary

N.I. Khalitov, Yu.I. Gatiyatova, V.F. Valeev, R.I. Khaibullin, S. Kazan, A.G. Şale, F. Mikailzade. Surface Layers Investigation of Co-implanted BaTiO₃.

Monocrystalline BaTiO₃ were implanted by cobalt ions with high fluence to create multiferroic material. Element composition, surface morphology, optical and magnetic properties of Co-implanted BaTiO₃ were analyzed by scanning electron microscopy, optical spectroscopy, and inductive magnetometry. After the ion implantation the transparent samples of BaTiO₃ became grey due to the radiation damage of their crystal structure and acquired a characteristic metallic luster due to the precipitation of implanted impurity in the form of metal cobalt nanoparticles. With the fluence growth the magnetic response of BaTiO₃ samples changed from superparamagnetic to ferromagnetic. Further thermal anneal in the air atmosphere led to the reconstruction of crystal structure, suppressed ferromagnetism and coloured the samples in yellow. Magnetic measurements made it possible to define cobalt particle size and their concentration. Ferromagnetic response disappears after the anneal at $T = 450$ °C due to the oxidation of the cobalt nanoparticles.

Key words: multiferroics, ion implantation, ferroelectrics, magnetic nanostructures, magnetoelectric effect.

Литература

1. Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong Shuxiang, Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status and future directions // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103, No 3. – P. 031101-1–031101-35.
2. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. – N. Y.: Pergamon Press, 1985. – URL: <http://www.srim.org>.
3. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 790 с.
4. Geiler A.L., Harris V.G., Vittoria C., Sun N.X. A quantitative model for the nonlinear response of fluxgate magnetometers // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 99, No 8. – P. 08B316-1–08B316-3.

Поступила в редакцию
30.06.10

Халитов Наиль Ильдарович – студент физического факультета Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: khalitovn@gmail.com

Гатиятова Юлиана Игоревна – младший научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Валеев Валерий Фердинандович – научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Хайбуллин Рустам Ильдусович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН и лаборатории ФМНС кафедры ФТТ Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: rik@kfti.knc.ru

Казан Синан (Kazan Sinan) – кандидат физико-математических наук, ассистент отделения физики Технологического института Гебзе, Турция.

Сале Асия Гонса (Şale Asiye Gonca) – младший научный сотрудник отделения физики Технологического института Гебзе, Турция.

Микаилзаде Фаик (Mikailzade Faik) – кандидат физико-математических наук, профессор отделения физики Технологического института Гебзе, Турция.

E-mail: fmikailzade@yahoo.com